

PCT/JP03/13192

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月15日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-300772  
[ST. 10/C]: [JP2002-300772]

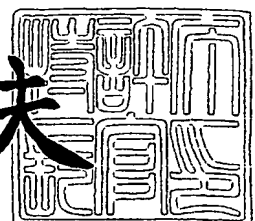
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社リケン

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 RK-0480

【あて先】 特許庁長官 殿

【提出日】 平成14年10月15日

【国際特許分類】 F02F 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業  
所内

【氏名】 小原 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【氏名又は名称】 株式会社リケン

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9706821

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピストンリング

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有するピストンリングにおいて、前記溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、前記溶射皮膜に形成された気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下及び気孔体積率が8容量%以下であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜に形成された気孔の平均孔径が $5\mu\text{m}$ 以下及び気孔体積率が4容量%以下であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜の表面粗さが10点平均粗さRzで $4\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜の平均硬度がビッカース硬度で700Hv0.1以上であり、標準偏差が200Hv0.1未満であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子が樹枝状及び／又は非等軸状の形状を有することを特徴とするピストンリング。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記溶射皮膜は平均一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射粉末を用いて形成されたことを特徴とするピストンリング。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のピストンリングにおいて、前記溶射粉末が溶融物から急速凝固微粒化法によって形成された複合粉末であることを特徴とする

ピストンリング。

【請求項 9】 請求項 7 に記載のピストンリングにおいて、前記溶射粉末が造粒焼結粉末であることを特徴とするピストンリング。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のピストンリングにおいて、引張強度 300 MPa 以下の鋳鉄からなるシリンダライナと組合せたことを特徴とするピストンリング。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関や圧縮機等に用いるピストンリングに関し、特に少なくとも外周摺動面に溶射皮膜を形成したピストンリング及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

内燃機関の高出力化等の高性能化に伴い、耐摩耗性や耐焼付性を有するピストンリングが要求され、鋳鉄製又は鋼製のピストンリング外周摺動面に硬質クロムめっき、ニッケル複合めっき、窒化、窒化クロムイオンプレーティング、溶射等の表面処理が施されるようになってきている。使用条件が特に過酷なディーゼルエンジンでは、サーメットの溶射皮膜が使用されているが、例えば、引張強度 300 MPa 以下のフェライト相の多い軟質鋳鉄（FC200～300）からなるシリンダライナとの組合せでは、シリンダライナの上死点付近が大きく磨耗するという不具合があった。このため、ピストンリングに形成する溶射皮膜は耐摩耗性と耐焼付性に優れるとともに、相手攻撃性の低い皮膜が求められている。

【 0 0 0 3 】

このため、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉末とNi-Cr合金粉末を用い、不活性ガス雰囲気中で減圧プラズマ溶射することにより緻密で、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れた溶射皮膜を形成できることが開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。またプラズマ溶射ではなく、高速酸素火炎（HVOF）溶射を用いることにより、より緻密な溶射皮膜を形成できることが開示されている（例えば、特許文献 2 参照。）。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性についてはかなり改善されたものの、相手攻撃性についてはまだ十分な特性が得られていない。従来の炭化クロム／Ni-Cr合金系溶射皮膜では、粒径が数十 $\mu\text{m}$ の粉碎原料粉末が混合使用されている。この場合Ni-Cr合金は溶射により溶融して扁平状になり、20～40 $\mu\text{m}$ の大きなNi-Cr合金のみからなる領域ができて、皮膜組織は不均質なものになる。Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>／Ni-Cr合金系溶射皮膜の場合、Ni-Cr合金のみからなる領域が先に摩耗し、残りの炭化クロムの多い領域が相手材を摩耗させることになる。また研削加工を施しても不均質な皮膜組織により溶射皮膜の表面粗さが所定の粗さ以下にならないため、相手のシリンダライナー材を摩耗させることになる。さらに、炭化クロムのみから構成される局部的に非常に硬い部分があるため、外周中央部に溝を加工しその部分に溶射層を形成するインレイド型のピストンリングでは、外周仕上加工後に溝境界部に段差が生じる傾向があるという問題点があった。

#### 【0005】

一方、炭化クロムとNi-Cr合金の溶融物から急速凝固微粒化法により作製されたミクロンオーダーの炭化クロム粒子が分散した溶射粉末が開示されている（例えば、特許文献4及び5参照。）。しかしながら、溶射皮膜としての特性は十分に検討されていない。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平3-172681号公報

##### 【特許文献2】

特開平8-210504号公報

##### 【特許文献3】

特開平11-71664号公報

##### 【特許文献4】

特開平10-110206号公報

##### 【特許文献5】

特開平11-350102号公報

#### 【0007】

**【発明が解決しようとする課題】**

従って本発明の目的は、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、且つ相手攻撃性の低い溶射皮膜が形成されたピストンリングを提供すること、特に相手攻撃性の低い炭化クロム／Ni-Cr合金系溶射皮膜が形成されたピストンリングを提供することである。

**【0 0 0 8】****【課題を解決するための手段】**

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射皮膜を有するピストンリングにおいて、溶射粉末として炭化クロム粒子とNi-Cr合金（又はNi-Cr合金及びNi）とが化学的に安定で強固な結合状態にある複合粉末を用いて溶射皮膜を形成することにより耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、かつ相手攻撃性の低いピストンリングが得られることを発見し、本発明に想到した。

**【0 0 0 9】**

すなわち、炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有する本発明のピストンリングは、前記溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、前記溶射皮膜に形成された気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下及び気孔体積率が8容量%以下であることを特徴とする。

**【0 0 1 0】**

溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径は $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、溶射皮膜に形成された気孔の平均孔径は $5\mu\text{m}$ 以下及び気孔体積率は4容量%以下であるのが好ましい。また溶射皮膜の表面粗さは10点平均粗さRz（以下「Rz」と記す。）で $4\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、溶射皮膜の平均硬度はビッカース硬度で700Hv0.1以上であり、標準偏差が200Hv0.1未満であるのが好ましい。さらに溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子が樹枝状及び／又は非等軸状の形状を有するのが好ましい。

**【0 0 1 1】**

溶射皮膜は平均一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi

-Cr合金及びNiとからなる溶射粉末を用いて形成することができる。溶射粉末は溶融物から急速凝固微粒化法によって形成された複合粉末であるか、造粒焼結粉末であるのが好ましい。これらのピストンリングは引張強度300 MPa以下の鋳鉄からなるシリンダライナと組合せて使用するとその効果が顕著となる。

#### 【 0 0 1 2 】

##### 【発明の実施の形態】

##### [1] ピストンリング

##### (A) 構造

図1及び図2は、本発明の好ましい実施例によるピストンリングの縦断面を示す。ピストンリング1は鋳鉄材又は鋼材からなる母材2の少なくとも外周摺動面に溶射皮膜3が形成されている。図1に示すようにピストンリング1がインレイド型の場合、溶射皮膜3は母材2の外周に溝4を削設し溶射材を埋設することにより形成される。図2に示すようにピストンリング1がフルフェイス型の場合、溶射皮膜3は外周面上に溶射材を堆積することにより形成される。溶射皮膜3は、ピストンリング1の少なくとも外周面に形成されていればよく、目的に応じてその他の部分にも適宜形成されていてよい。

#### 【 0 0 1 3 】

##### (B) 母材

母材は、耐久性に優れた材料からなるのが好ましく、炭素鋼、低合金鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼等の鋼、又は球状黒鉛鋳鉄等の鋳鉄を用いることができる。窒化処理を行う場合は、マルテンサイト系ステンレス鋼を用いるのが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

##### (C) 溶射皮膜

本発明のピストンリングに用いる溶射皮膜は、炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる複合皮膜である。ピストンリングが相手材を摩耗させるのは、溶射皮膜の炭化クロム粒子が溶射皮膜表面で砥粒として作用する場合又は炭化クロム粒子が脱落して摺動面上で遊離砥粒として作用する場合である。炭化クロム粒子が砥粒として作用するのを防止する観点からは、炭化クロム粒

子は微細で丸みを帯びた形状であるのが好ましい。溶射皮膜から炭化クロム粒子が脱落するのを防止する観点からは、炭化クロム粒子は凝固組織でしばしば観察される樹枝状及び／又は非等軸状の形状であるのが好ましい。また摺動による摩耗を防止する観点からは、溶射皮膜摺動面はできるだけ平滑であるのが好ましい。すなわち、溶射皮膜構成相の大きさ及び形状、並びに溶射皮膜摺動面の表面粗さが相手攻撃性に大きく影響する。

#### 【0015】

相手攻撃性を低減する観点から、溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、 $3\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。さらに溶射皮膜に形成された気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下で、気孔体積率が溶射皮膜全体の8容量%以下であることが必要であり、平均孔径が $5\mu\text{m}$ 以下で気孔体積率が4容量%以下であるのが好ましい。炭化クロム粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ を超えると炭化クロム粒子が砥粒として作用し相手材の摩耗が大きくなる。気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ を超える場合又は気孔体積率が8容量%を超える場合は摺動時に気孔が粒子脱落の発生箇所になり、摩耗が増大する。

#### 【0016】

摺動による摩耗を防止する観点から、シリンダライナーと摺動するピストンリングはできるだけ平滑な摺動面を持つことが好ましい。このため、溶射皮膜の摺動面の表面粗さを $R_z$ で $4\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。 $R_z$ が $4\mu\text{m}$ を超えると、相手攻撃性が大きくなる。

#### 【0017】

本発明のピストンリングに用いる溶射皮膜は、図5及び図9の走査電子顕微鏡写真( $\times 1000$ )に示すように皮膜組織が均質であるため硬度も均質となる。このように所定の範囲の硬度で均一に形成された溶射皮膜は耐摩耗性に優れ、かつシリンダライナの摩耗を抑制することができる。溶射皮膜の硬度は、JIS Z 2244により規定されるビッカース硬度で表し、荷重100 gでランダムに20個所を測定した場合、平均硬度が700Hv0.1以上で標準偏差が200Hv0.1未満であるのが好ましい。平均硬度は800~1000Hv0.1であるのがより好ましく、標準偏差は150Hv0.1未満がより好ましく、100Hv0.1未満がさらに好ましい。



## 【0018】

炭化クロム粒子は摺動材として適当な硬度を有するため、耐摩耗性及び耐焼付性を向上させることができる。炭化クロム粒子の含有量は要求される皮膜特性により適宜選択でき、皮膜全体に対し体積率で30～90容量%の広い範囲で選択できる。炭化クロム粒子が30容量%未満では、Ni-Cr合金成分が多くなるため、凝着摩耗を起こして相手材を多く摩耗させてしまう。また炭化クロム粒子が90容量%を超えると、結合成分であるNi-Cr合金が少なすぎ、炭化クロム粒子が皮膜から多く脱落し、結果としてアブレッシブ摩耗を起こして相手材を多く摩耗させてしまう。炭化クロム粒子の種類としては、 $\text{Cr}_2\text{C}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 及び $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ が存在するが、それらを単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0019】

## 〔2〕製造方法

## (1) 前処理

必要に応じてピストンリングに適宜前処理を施すことができる。例えば、ピストンリング1の母材2に窒化処理等の表面処理を施してもよく、溶射皮膜と母材との密着性の観点から母材に洗浄処理を施してもよい。特に、溶射皮膜を形成する前に母材表面にショットブラスト等で10～30 $\mu\text{m}$ 程度の凹凸を形成するのが好ましい。これにより溶射材が母材の凸部に衝突した際に凸部が局部溶融を起こし合金化しやすくなり、皮膜の密着が強固となる。さらに、溶射直前に母材2を約100℃に予熱した後、高速フレイム溶射装置によりフレイムで母材2の表面を洗浄するのが好ましい。これにより母材2の表面が活性化し母材と皮膜が強固に密着する。

## 【0020】

## (2) 溶射粉末

本発明のピストンリングに使用する溶射皮膜は、平均一次粒子径が5 $\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子と、Ni-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射粉末を用いることにより形成することができる。溶射粉末は炭化クロム粒子とNi-Cr合金粒子が化学的に安定で強固な結合状態にあることが重要である。炭化クロム粒子とNi-Cr合金粒子（又はNi-Cr合金粒子及びNi粒子）の結合状態が化学的に安定で強固

であれば、Ni及び／又はNi-Cr合金同士による凝集又は溶融を炭化クロム粒子により阻害することができるが、結合状態が化学的に安定で強固でなければ、溶射によってNi及び／又はNi-Cr合金同士が凝集又は溶融し粗大化するので、微細で均質な溶射皮膜を形成することが困難になる。

#### 【0021】

平均一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子とNi-Cr合金粒子（又はNi-Cr合金粒子及びNi粒子）が化学的に安定で強固に結合した溶射粉末の好ましい例としては、溶融物から急速凝固微粒化法によって製造された複合粉末（特開平10-110206号公報及び特開平11-350102号公報）又は造粒焼結粉末が挙げられる。例えば、炭化クロムとNi-Cr合金の溶融物から急速凝固微粒化法により形成されたミクロンオーダーの炭化クロム粒子が分散した溶射粉末が挙げられる。急速凝固微粒化法により形成された溶射粉末は球形で気孔がほとんどなく、炭化クロム粒子が樹枝状及び／又は非等軸状の凝固組織の形態で分散している。

#### 【0022】

急速凝固微粒化法は特に限定されず、水微粒化法、ガス微粒化法、アトマイズ法、回転円盤法等の公知の方法を用いてよい。溶融物を急冷凝固することにより、マトリックス中に炭化クロムの析出物を微細かつ均一に分散させることができる。造粒焼結粉末は公知の方法を用いてよく、例えば原料微粉末にバインダーを添加し、造粒装置により目的とする粒度の粉末にした後これを焼結し、バインダーを燃焼等させることにより作製することができる。造粒方法は、スプレードライ造粒、圧縮造粒、解砕造粒等を用いることができる。

#### 【0023】

### (3) 溶射方法

相手攻撃性を低減するとともに耐摩耗性を向上させる観点から、溶射により溶射粉末が粗大化することなく、炭化クロム粒子及びNi-Cr合金粒子（又はNi-Cr合金粒子及びNi粒子）の各原料サイズをほぼ維持した溶射皮膜を形成することが必要である。そのためにはプラズマ溶射のように原料を溶融させる方法は適当でなく、比較的低温で溶射できる方法が好ましい。なかでも高速酸素火炎溶射（HVOF: High Velocity Oxygen Fuel）、高速空気火炎溶射（HVAF: High Velocity Air

Fuel) 等の高速フレイム溶射法がより好ましい。フレイム速度は高速であるほどよく、1200 m/秒以上が好ましく、2000 m/秒以上がより好ましい。溶射粉末の粒子速度は500 m/秒以上が好ましく、700 m/秒以上がより好ましい。

#### 【0 0 2 4】

ピストンリングの外周面に形成される溶射皮膜の厚さは、通常50～500  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは100～300  $\mu\text{m}$ である。50  $\mu\text{m}$ 未満では耐摩耗性が不足し、500  $\mu\text{m}$ を超えると剥離しやすくなる。

#### 【0 0 2 5】

##### (4) 仕上加工

ピストンリングは、溶射皮膜を形成した後所定の寸法に機械加工する。外周摺動面は、例えば粒度#100の高純度アルミナ系砥粒のポリノイド砥石で研削し、最終的に粒度#4000のSiC砥粒により90秒ラッピングして、摺動面の表面粗さは $R_z$ で4  $\mu\text{m}$ 以下に仕上加工するのが好ましい。

#### 【0 0 2 6】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0 0 2 7】

##### 実施例 1

##### (1) ピストンリング材の作製

ピストンリング母材として球状黒鉛鋳鉄材 (FCD600) を使用し、縦 5 mm、横 5 mm、厚さ 20 mm の角柱状に加工し、さらにその一端面を 10 mmR の湾曲面となるように研削加工した。この湾曲面に、#30 のアルミナ粒子を用い、表面粗さは  $R_z$  で 20  $\mu\text{m}$  になるようにブラスト処理を行った。

#### 【0 0 2 8】

溶射粉末として急速凝固微粒化法によって製造された図 3 に示す Sulzer Metco 社製の Sulzer Metco 5241 (組成：クロム炭化物：Ni：C=54：39：7 (質量比)) を使用した。溶射直前にピストンリング材を 100℃ に予熱し、溶射ガンの高速フレイムにより表面の活性化処理を施した。溶射は Sulzer Metco 社製 DJ1000HV0F

溶射ガンを用い、フレイム速度1400 m/秒、粒子速度600 m/秒の高速フレイム溶射により行い、ピストンリング材の湾曲面に厚さ約300 $\mu$ mの溶射皮膜を形成した。次に、ピストンリングの溶射皮膜面に研削及びラッピングにより仕上加工を施した。仕上加工を施した溶射皮膜面の表面粗さはRzで1.56 $\mu$ mであった。

### 【0029】

#### (2) 摩耗試験

摩耗試験は、FC250の鋳鉄からなる $\phi$ 80 mm $\times$ 300 mmのドラム型のシリンダライナ材を相手材として図4に示す科研式摩耗試験機を用いて行った。試験機は、回転可能なドラム型シリンダライナ材11と、シリンダライナ材11の外周面に摺接するピストンリング材8を押圧するアーム6と、アーム6の一端に取り付けられた重錘7と、アーム6の他端に取り付けられたバランサ9と、ピストンリング材8とバランサ9との間でアーム6を支えている支点5とからなる。シリンダライナ材11は駆動装置（図示せず）によって所定の速度で回転するとともに、ヒータ10を内蔵して所望の温度に調節し、ピストンリング材8の湾曲面と摺接する。その際、シリンダライナ材11とピストンリング材8とが摺接する部位に潤滑油12を注油する。アーム6がピストンリング材8をシリンダライナ材11方向へ押圧する力（ピストンリング材8とシリンダライナ材11との接触面圧となる）は、重錘7の質量を変えることにより変化させることができる。

### 【0030】

試験条件は、シリンダライナ材温度を80℃に設定し、潤滑油として腐食環境を作るためpH2のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を1.5 cm<sup>3</sup>/分で滴下し、重錘50 kg、速度0.5 m/秒で時間240分とした。摩耗試験の結果、ピストンリング材の摩耗量は0.9 $\mu$ mと良好な耐摩耗性を示し、シリンダライナ材の摩耗量も7.8 $\mu$ mと比較的少なく、本発明のピストンリングの相手攻撃性が低いことが確認された。

### 【0031】

得られたピストンリング材の溶射皮膜面を鏡面研磨し、走査電子顕微鏡によって組織観察を行った。図5は溶射皮膜面の組織写真を示す。溶射皮膜は炭化クロム相（暗灰色）及びNi-Cr合金相（明灰色）の二つの構成相を有し、溶射皮膜には気孔（黒色）が形成され、非常に微細な炭化クロム粒子が分散していた。溶射

皮膜中の炭化クロムの粒子径から溶射粉末を構成している炭化クロム粒子のサイズがほぼ維持されていることがわかる。また形成された溶射皮膜中の炭化クロム粒子の形状は樹枝状及び非等軸状であり、急速凝固微粒化法によって製造された凝固組織特有のものであった。

#### 【 0 0 3 2 】

溶射皮膜の面積率を100%としたとき、皮膜中に含まれる気孔の面積率は3%（よって気孔体積率は3容量%）であり、気孔の平均孔径は4  $\mu\text{m}$ であった。溶射皮膜の面積率を100%としたとき、炭化クロム粒子の面積率は75%であり、炭化クロム粒子の平均粒子径は2  $\mu\text{m}$ であった。図6は溶射皮膜のX線回折プロファイルを示す。溶射皮膜中の炭化クロムは $\text{Cr}_2\text{C}$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 及び $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ を含有していた。溶射皮膜面の硬度をビッカース硬度計（MVK-G2、（株）アカシ製）を用い、荷重100 gでランダムに20個所測定した結果、平均硬度が843Hv0.1、硬度の標準偏差が150Hv0.1であった。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 比較例 1

75質量%の $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 粉末と25質量%のNi-Cr合金粉末からなる混合粉末（粒度325メッシュアンダー）を用いた以外、実施例1と同様にしてピストンリング材に厚さが約300  $\mu\text{m}$ の溶射皮膜を形成した。仕上加工を施した溶射皮膜面の表面粗さはRzで6.2  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【 0 0 3 4 】

実施例1と同様に摩耗試験を行った結果、ピストンリング材の摩耗量は1.8  $\mu\text{m}$ と比較的良好な耐摩耗性を示したが、シリンダライナ材の摩耗量は15.5  $\mu\text{m}$ と多かった。

#### 【 0 0 3 5 】

図7は溶射皮膜面の走査電子顕微鏡による組織写真を示す。炭化クロム粒子はほとんどが10  $\mu\text{m}$ を超え、Ni-Cr合金は多くが30  $\mu\text{m}$ を超える粗大粒として存在した。溶射皮膜の面積率を100%としたとき、皮膜中に含まれる気孔の面積率は2%（よって気孔体積率は2容量%）であり、炭化クロム粒子の面積率は50%であった。また溶射皮膜面の硬度を実施例1と同様にして測定したところ、平均硬度

が702Hv0.1、硬度の標準偏差が220Hv0.1であった。

#### 【0036】

##### 実施例 2

溶射粉末として急速凝固微粒化法によって製造されたPraxair社製のCRC-410（組成：クロム炭化物：NiCr=70：30（質量比））を用いた以外、実施例 1 と同様にしてピストンリング材に厚さが約300 $\mu$ mの溶射皮膜を形成した。仕上加工を施した溶射皮膜面の表面粗さはRzで2.64 $\mu$ mであった。

#### 【0037】

実施例 1 と同様に摩耗試験を行った結果、ピストンリング材の摩耗量は1.0 $\mu$ mで良好な耐摩耗性を示し、シリンダライナ材の摩耗量は8.0 $\mu$ mで比較的少なかった。このことから実施例 1 と同様に本発明のピストンリングは相手攻撃性が低いことが確認された。

#### 【0038】

溶射皮膜の面積率を100%としたとき、皮膜に含まれる気孔の面積率は5%（よって気孔体積率は5容量%）であり、気孔の平均孔径は3 $\mu$ mであった。炭化クロム粒子の面積率は63%であり、炭化クロム粒子の平均粒子径は2.8 $\mu$ mであった。炭化クロム粒子の形状は、実施例 1 と同様に樹枝状及び非等軸状の凝固組織形態を有していた。また溶射皮膜面の硬度を実施例 1 と同様にして測定したところ、溶射皮膜面の硬度は、平均硬度が815Hv0.1、硬度の標準偏差が142Hv0.1であった。

#### 【0039】

##### 実施例 3

平均粒子径3.6 $\mu$ mの炭化クロム粒子75質量%及び平均粒子径4.5 $\mu$ mのNi-Cr合金粉末（Ni/Crの質量比=80/20）25質量%からなる原料微粉末100質量部にバインダーとしてポリビニルアルコールを15質量部加えてスプレードライ造粒した後、分級し、800℃で焼結して図 8 に示す造粒焼結粉末を作製した。造粒焼結粉末の粒度は325メッシュアンダーであった。

#### 【0040】

得られた造粒焼結粉末を用い、高速フレイム溶射によりピストンリング材に厚

さ約300 $\mu$ mの溶射皮膜を形成した。溶射はIntelli-Jet社製HVOF溶射ガンを用い、フレーム速度2100 m/秒、粒子速度800 m/秒で行った。なお、実施例1と同様に、溶射直前にピストンリング材を100℃に予熱し、溶射ガンの高速フレームにより表面の活性化処理を施した。形成された溶射皮膜に実施例1と同様にして仕上加工を施した。仕上加工を施した面の表面粗さはRzで3.4 $\mu$ mであった。

#### 【0041】

実施例1と同様の摩耗試験を行った結果、ピストンリング材の摩耗量は1.6 $\mu$ mと良好な耐摩耗性を示し、シリンダライナ材の摩耗量も8.4 $\mu$ mと比較的少なく、実施例1と同様に本発明のピストンリングは相手攻撃性が低いことが確認された。

#### 【0042】

図9は溶射皮膜面の走査電子顕微鏡による組織写真を示す。炭化クロムの粒子径はほとんどが5 $\mu$ m以下であり、Ni-Cr合金は粗大化することなく炭化クロム粒子の間を満たしている。気孔もごく微細なものが点在しているだけで非常に緻密な溶射皮膜が形成されている。溶射皮膜の面積率を100%としたとき、皮膜に含まれる気孔の面積率は1.5%（よって気孔体積率は1.5容量%）であり、気孔の平均孔径は0.8 $\mu$ mであった。炭化クロム粒子の面積率は85%であり、炭化クロム粒子の平均粒子径は4.2 $\mu$ mであった。炭化クロム粒子の形状は、実施例1及び2とは異なり等軸状の形状を比較的多く有していた。溶射皮膜面の硬度は、平均硬度が960Hv0.1、硬度の標準偏差が93Hv0.1であった。

#### 【0043】

#### 実施例4

ピストンリング材料としてSUS440C材を用い、外径320 mm、内径284 mmの円筒形に成形し、熱処理を行った。熱処理後、長径316 mm、短径310 mmのカム形状に粗加工したのち、6 mm幅で突っ切り加工を行い、さらに一部を切断して合口部を形成し、ピストンリング形状とした。さらに、外周面中央に幅4.2 mm、深さ0.3 mmの溝を削設した。得られたピストンリング4本を治具内に積み重ね、合口部を閉じた状態で側面方向から締め付けた後、外周面に実施例1と同様にしてブラスト処理を行った。次に実施例1と同じ溶射粉末を用い、高速フレーム溶射により

ワーク回転数30 rpm、溶射ガン移動速度15 mm/分でピストンリング外周面の溝部に溶射皮膜を堆積させた。最終的にピストンリング外周面に実施例1と同様に仕上加工を施し、インレイド溝境界部に段差のない良好な外周面を有するピストンリングを得た。

#### 【0044】

##### 【発明の効果】

以上の通り、本発明のピストンリングは、平均一次粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下の炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射粉末を用いることにより、溶射により原料が粗大化することなく、各構成相の原料サイズをほぼ維持した溶射皮膜が形成されるため皮膜組織が非常に微細である。また、仕上加工により溶射皮膜面が平滑である。そのため、耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れているだけでなく、相手材であるシリンダライナ材に対する攻撃性が低い。また、皮膜組織が均質で皮膜硬度が均質であるため、インレイド型のピストンリングにおいても外周仕上加工で溝境界部に段差を生じることがなくなった。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図2】 本発明の別の実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図3】 実施例1のピストンリングに用いる、急速凝固微粒化法によって製造された溶射粉末の走査電子顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）である。

【図4】 科研式摩耗試験機の概略図である。

【図5】 実施例1のピストンリングに形成された溶射皮膜組織の走査電子顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）である。

【図6】 実施例1のピストンリングに形成された溶射皮膜のX線回折プロファイルである。

【図7】 比較例1のピストンリングに形成された溶射皮膜組織の走査電子写真（ $\times 1000$ ）である。

【図8】 実施例3の造粒焼結複合粉末の走査電子顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）である。

。

【図9】 実施例3のピストンリングに形成された溶射皮膜組織の走査電子顕微



鏡写真（×1000）である。

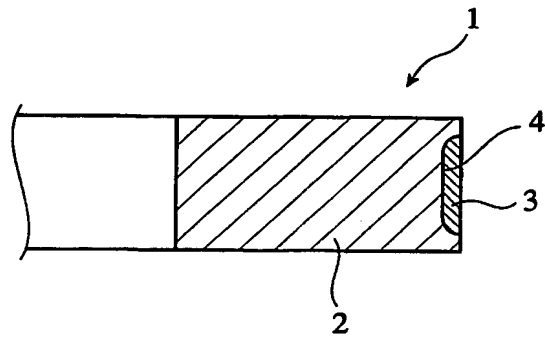
【符号の説明】

- 1 . . . ピストンリング
- 2 . . . ピストンリング母材
- 3 . . . 溶射皮膜
- 4 . . . 溝
- 5 . . . 支点
- 6 . . . アーム
- 7 . . . 重錘
- 8 . . . ピストンリング材
- 9 . . . バランサ
- 10 . . . ヒータ
- 11 . . . ドラム型シリンダライナ材
- 12 . . . 潤滑油

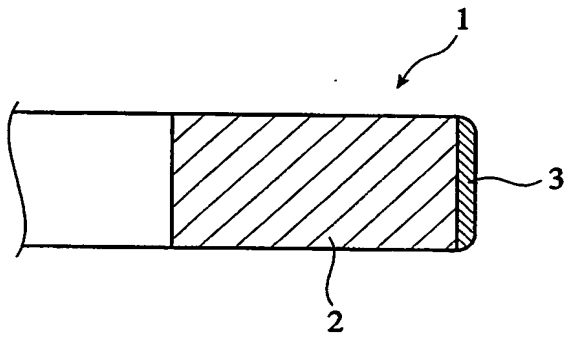
【書類名】

図面

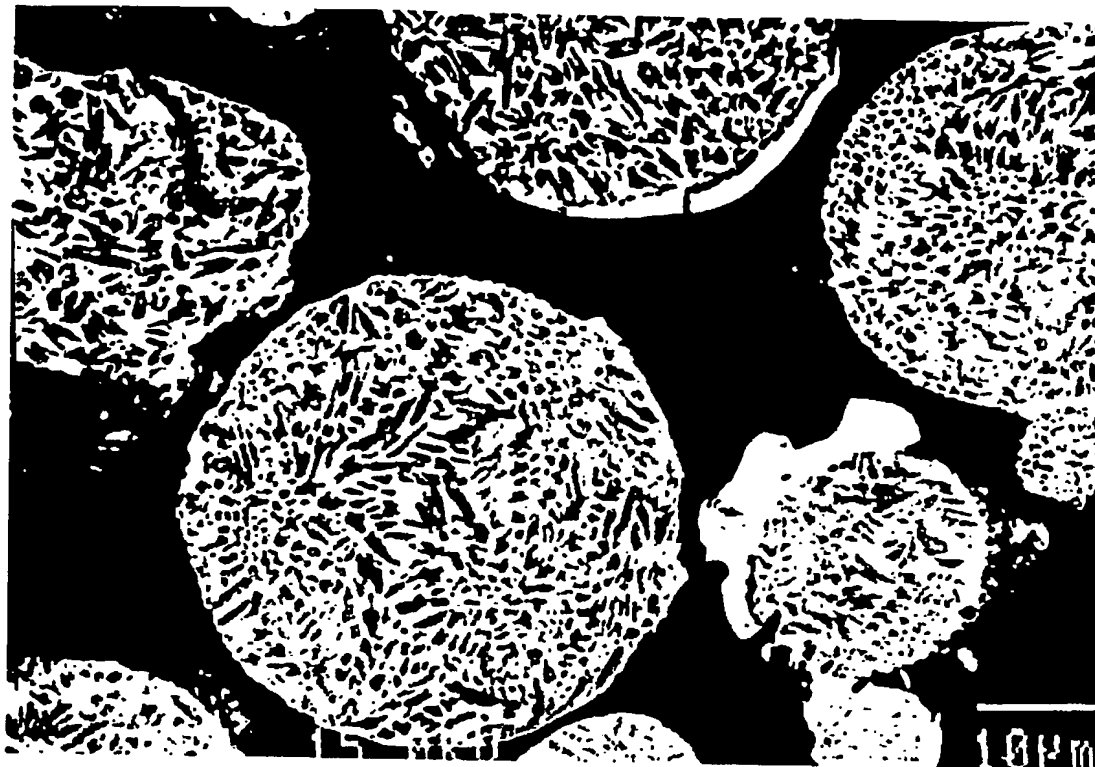
【図 1】



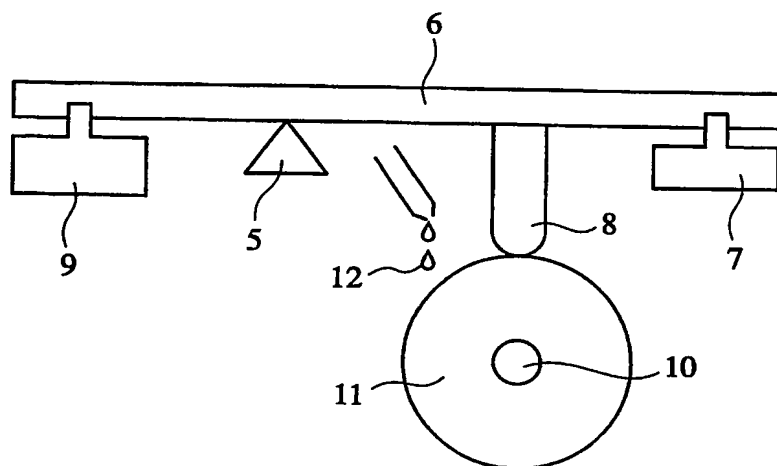
【図 2】



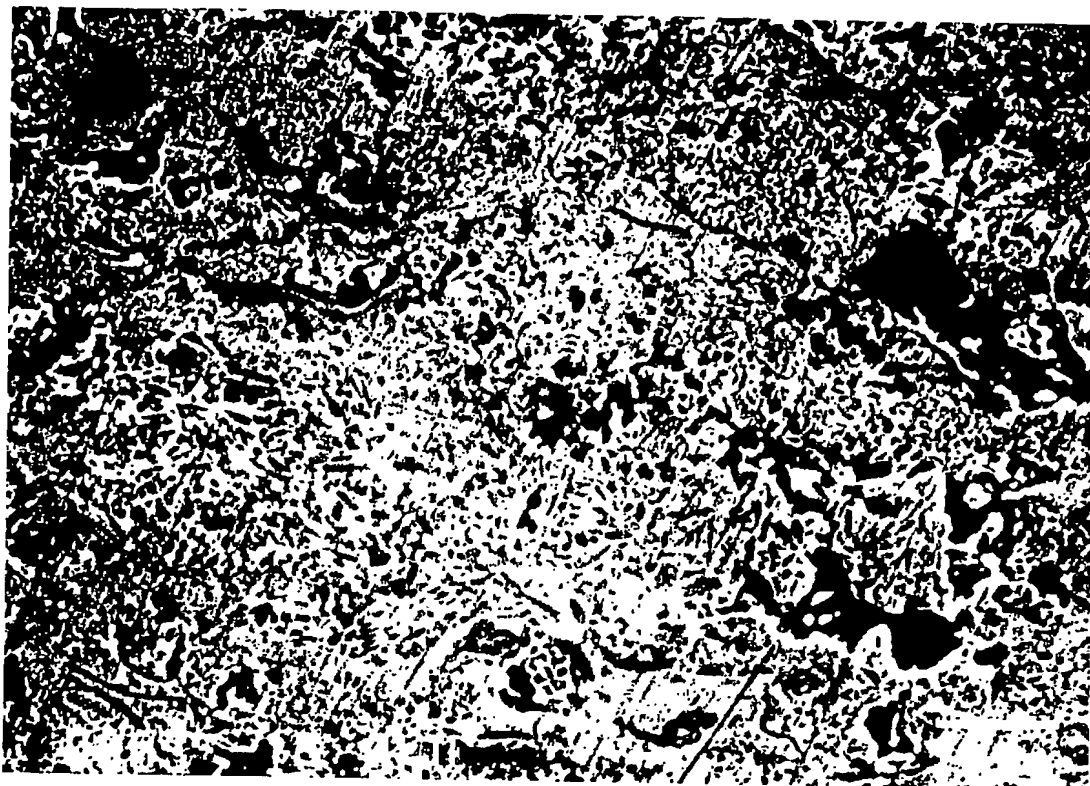
【図 3】



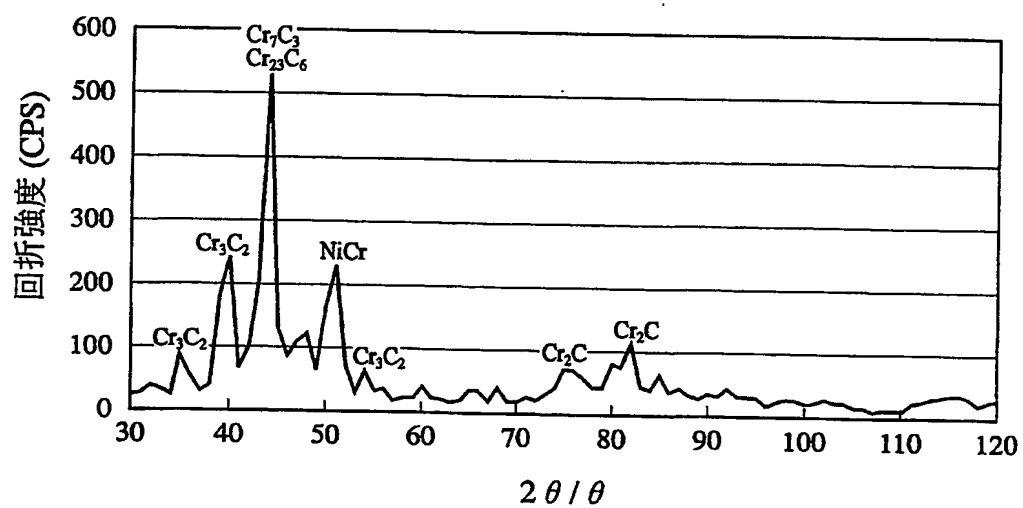
【図 4】



【図 5】



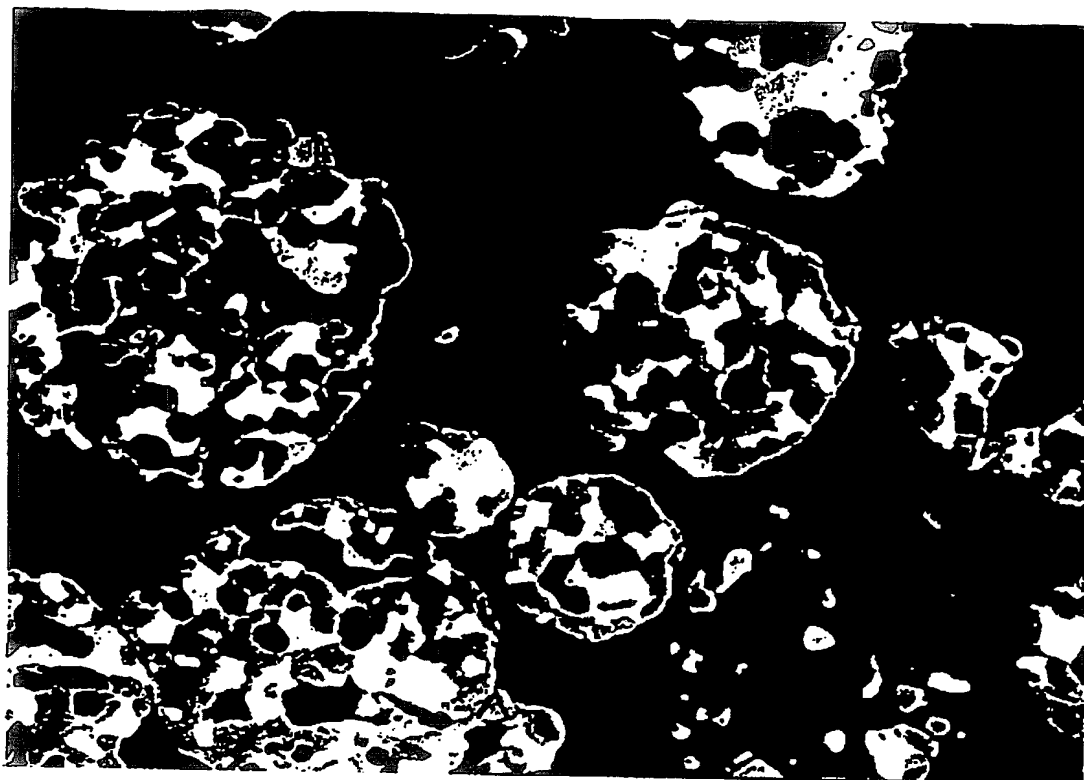
【図 6】



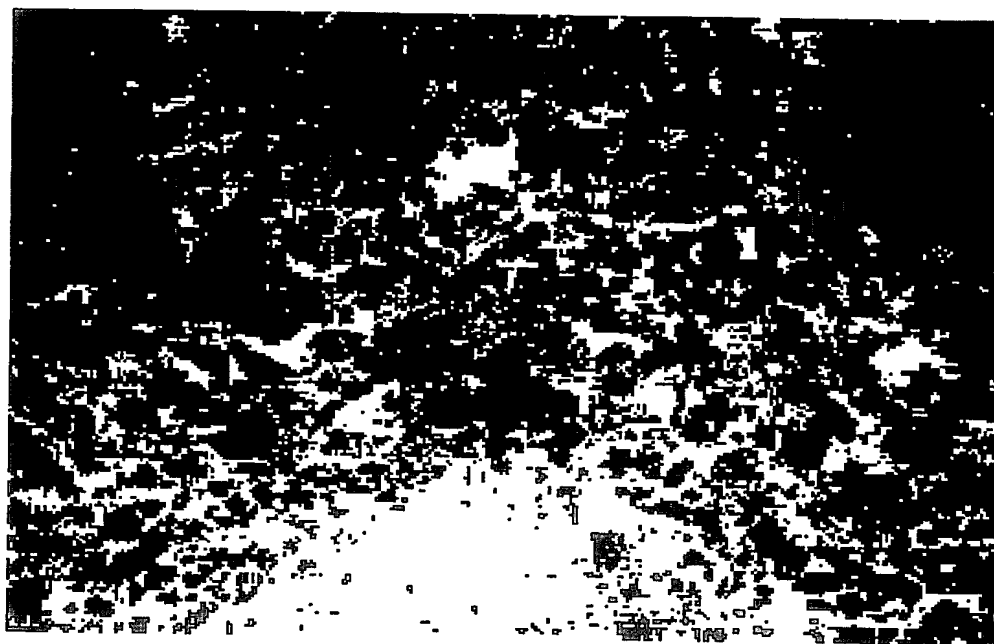
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐焼付性及び耐剥離性に優れ、且つ相手攻撃性の低い溶射皮膜が形成されたピストンリングを提供する。特に相手攻撃性の低い炭化クロム/Ni-Cr合金系溶射皮膜が形成されたピストンリングを提供する。

【解決手段】 本発明のピストンリングは、炭化クロム粒子とNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiとからなる溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有し、溶射皮膜を構成する炭化クロム粒子の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、溶射皮膜に形成される気孔の平均孔径が $10\mu\text{m}$ 以下及び気孔体積率が8容量%以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 0 7 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 3 9 0 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号

氏 名

株式会社リケン